

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

b. 1/13

(11)Publication number : 2003-082045

(43)Date of publication of application : 19.03.2003

(51)Int.Cl.

C08F299/08  
C08G 59/30

(21)Application number : 2001-275674

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 11.09.2001

(72)Inventor : KURAMOTO SHIGEFUMI  
SASAKI NORIKUNI**(54) ORGANIC AND INORGANIC COMPOSITE PARTICLE, METHOD FOR PRODUCING THE SAME AND APPLICATION THEREOF****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide organic and inorganic composite particles having a sharp particle size distribution, and substantially including no foreign matter of a resin such as a coarse particle and a particle aggregate even in a degree of not affecting the variation coefficient, and further to provide a method for producing the organic and inorganic composite particles and the application thereof.

**SOLUTION:** This organic and inorganic composite particle has  $\leq 100$  ppm content of an organic solvent in the particle.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

b. 2 / 10

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-82045

(P2003-82045A)

(43) 公開日 平成15年3月19日 (2003. 3. 19)

| (51) Int. Cl. * | 識別記号 | FI          | キーワード (参考) |
|-----------------|------|-------------|------------|
| C08F 299/08     |      | C08F 299/08 | 4J027      |
| C08G 59/30      |      | C08G 59/30  | 4J036      |

審査請求 未請求 請求項の数 5 0 L (全17頁)

|           |                               |
|-----------|-------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願 2001-275674 (P2001-275674) |
| (22) 出願日  | 平成13年9月11日 (2001. 9. 11)      |

|          |  |
|----------|--|
| (71) 出願人 | 000004628<br>株式会社日本触媒<br>大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号 |
|----------|--|

|          |                                       |
|----------|---------------------------------------|
| (72) 発明者 | 倉本 成史<br>大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会<br>社日本触媒内 |
|----------|---------------------------------------|

|          |  |
|----------|--|
| (72) 発明者 | 佐々木 令智<br>大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会<br>社日本触媒内 |
|----------|--|

|          |                        |
|----------|------------------------|
| (74) 代理人 | 100073461<br>弁理士 松本 武彦 |
|----------|------------------------|

Fターム (参考)

4J027 AF05 CB09 CD00

4J036 AK17 DC45 JA15 KA04

(54) 【発明の名称】 有機質無機質複合体粒子、その製造方法およびその用途

(57) 【要約】

【課題】 粒度分布がシャープであるとともに、変動係数には影響しない程度であっても粗大粒子や粒子凝集体などの樹脂異物を実質的に含まない、有機質無機質複合体粒子その製造方法およびその用途を提供する。

【解決手段】 本発明にかかる有機質無機質複合体粒子は、粒子中の有機溶媒含有量が100ppm以下であることを特徴とする。

b. 3/19

(2)

特開2003-82045

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 粒子中の有機溶媒含有量が100ppm以下である、有機質無機質複合体粒子。

【請求項2】 請求項1に記載の有機質無機質複合体粒子が用いられてなる、液晶表示板用スペーサー。

【請求項3】 ラジカル重合性不飽和基および／またはエポキシ基と加水分解性シリル基とを有するシリコン化合物を加水分解・縮合する縮合工程と、前記縮合工程中および／または縮合工程後に、前記ラジカル重合性不飽和基をラジカル重合させる工程および／または前記エポキシ基を硬化させる工程と、を経て得られた粒子を溶媒に分散させた状態で分級し単離する工程を含む有機質無機質複合体粒子の製造方法において、前記溶媒として脂肪族および／または芳香族炭化水素を必須成分として含む溶媒を用いる、ことを特徴とする、有機質無機質複合体粒子の製造方法。

【請求項4】 前記粒子に不完全架橋を解消する処理を施す、請求項3に記載の有機質無機質複合体粒子の製造方法。

【請求項5】 前記分級は電成ふるいにより行う、請求項3または4に記載の有機質無機質複合体粒子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は有機質無機質複合体粒子に関する。さらに詳しくは、例えば、プラスチックフィルム・シートの滑り性向上剤、ブロッキング防止剤、つや消し仕上げ剤、光拡散剤、表面硬度向上剤などの各種改良剤や、塗料や化粧品用の充填剤、吸着処理やイオン交換処理等の処理用充填剤、および、プラスチック成形品等に光沢を付与する充填剤等の各種充填剤や、液晶表示板用スペーサー、電子複写用トナー、測定・分析用標準粒子などの各種用途に有用であり、また、酸性染料、塩基性染料、蛍光染料および蛍光増白剤などの各種染料により着色すれば、塗料、インキおよびプラスチック着色用の顔料などとしても利用できる、有機質無機質複合体粒子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来より、有機質無機質複合体粒子は、比較的粒度分布が狭く粒子径がよく揃っており、また、機械的強度と機械的復元性の両方に優れているため、上記各種用途に用いられることが知られているが、近年、それら用途分野においてはますます高性能化が進んでおり、それに伴い上記有機質無機質複合体粒子に関してもその要求特性は非常に高くなってきている。なかでも特に、粒度分布においてはその要求特性の高さは顕著であり、例えば、液晶表示板用のスペーサーとして用いた場合では、粒度分布のシャープさは個々の液晶表示板におけるセルギャップの均一性に直接影響を与え、液晶表示板のコントラストや色むらといった表示品位に大きく関

係する。そこで、最近では、高速応答性を達成するための狭セルギャップに対応できる微小粒子径であるとともに、変動係数が2～4%程度の粒度分布の非常にシャープな有機質無機質複合体粒子が開発されている。

【0003】 しかしながら、そのような粒度分布特性に優れた有機質無機質複合体粒子であるにも関わらず、例えば、液晶表示板用のスペーサーとして用いた場合、散布性などには優れているものの、個々の液晶表示板におけるセルギャップの均一性が不十分となるため、ざらつきや色むらが生じて、コントラストが低下することがあり、結果として液晶表示板の歩留まりが低下する、などの問題があった。この問題について本発明者が推測、検討したところ、粗大粒子や粒子凝集体などの存在が原因となっていることが分かった。つまり、たとえ全体として所望の粒度分布のシャープさが達成されていたとしても、粗大粒子や粒子凝集体などが上記変動係数には影響しない程度の数で存在するだけで、例えば、個々の液晶表示板におけるセルギャップ均一性などが不十分となり、上述のような問題が生じていることが分かった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 そこで、本発明の解決しようとする課題は、粒度分布がシャープであるとともに、変動係数には影響しない程度であっても粗大粒子や粒子凝集体などの樹脂異物を実質的に含まない、有機質無機質複合体粒子その製造方法およびその用途を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、上記課題を解決するため鋭意検討を行い、上記樹脂異物がどのような経緯で生じることとなるのかについて、種々の推測および確認を繰り返した。従来からも、通常、有機質無機質複合体粒子は、複合体粒子として合成または加工した後、溶媒を用いた湿式分級などの精製工程を経てから単離して得ており、粗大粒子等の樹脂異物はこの分級の際に取り除かれるはずであると考えられていたため、どのようにして最終的に生じることとなるのかが明確でなかったからである。つまり、上記樹脂異物が生じることとなる原因を明確にした上で、その原因を解消し得る有機質無機質複合体粒子、およびそのような複合体粒子を得る方法を見出せばよいのではないかと考えたのである。

【0006】 かかる知見に基づき検討および試行錯誤を繰り返したところ、合成された有機質無機質複合体粒子については、湿式による分級時、分散媒となる有機溶媒が複合体粒子中に浸透し、その後、単離してからでも有機溶媒を含有し保持することが分かった。そして、上記有機溶媒の含有量が多すぎると、単離後において、この含有有機溶媒により、得られた複合体粒子自体が、特に、得られた複合体粒子中に架橋の不完全な部分がある場合はその部分が、次第に軟化され、または、粘着性を

b. 4/18

(3)

特開2003-82045

3

有するようにされ、単離後の貯蔵段階や使用段階において複合体粒子どうしの融着、凝集が生じやすくなり、凝集粒子や粗大粒子などといった樹脂異物の発生要因となることに気づいた。

【0007】そこで、有機質無機質複合体粒子中の含有有機溶媒量が特定量以下であれば、上記課題を一挙に解決できるのではないかと考え、それを確認して本発明を完成するに至った。また、上記分級時の分散媒となる溶媒として、脂肪族および／または芳香族炭化水素を必須成分とする溶媒を用いた有機質無機質複合体粒子の製造方法であれば、上記課題を一挙に解決することを確認し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明にかかる有機質無機質複合体粒子は、粒子中の有機溶媒含有量が100ppm以下である。

【0008】また、本発明にかかる有機質無機質複合体粒子の製造方法は、ラジカル重合性不飽和基および／またはエポキシ基と加水分解性シリル基とを有するシリコン化合物を加水分解・縮合する縮合工程と、前記縮合工程中および／または縮合工程後に、前記ラジカル重合性不飽和基をラジカル重合させる工程および／または前記エポキシ基を硬化させる工程と、を経て得られた粒子を溶媒に分散させた状態で分級し単離する工程を含む有機質無機質複合体粒子の製造方法において、前記溶媒として脂肪族および／または芳香族炭化水素を必須成分として含む溶媒を用いる、ことを特徴とする。

【0009】また、本発明にかかる液晶表示板用スペーサーは、上記本発明にかかる有機質無機質複合体粒子が用いられてなる。

【0010】

【発明の実施形態】以下、本発明にかかる有機質無機質複合体粒子、その製造方法、および、その用途について、順にその詳細を説明する。なお、以下、有機質無機質複合体粒子を複合体粒子と称することがある。本発明にかかる有機質無機質複合体粒子（以下、本発明の有機質無機質複合体粒子ということがある。）は、有機質部分と無機質部分とからなる複合体粒子である従来公知の有機質無機質複合体粒子であればよく、特に限定はされないが、具体的には、例えば、ラジカル重合性不飽和基および／またはエポキシ基と加水分解性シリル基とを有する第1シリコン化合物由来の構造単位を有する有機質無機質複合体よりなる粒子であることが好ましい。

【0011】本発明の有機質無機質複合体粒子においては、この粒子中の含有有機溶媒量（有機溶媒含有量）は100ppm以下であり、好ましくは0ppmを超えかつ100ppm以下、さらにより好ましくは0.01～50ppm、最も好ましくは0.1～10ppmである。上記含有有機溶媒量が100ppmを超える場合は、本発明の有機質無機質複合体粒子の貯蔵段階や使用段階において、複合体粒子自体が軟化したり、粘着性を有するようになったりして、複合体粒子どうしで融着や

融合が生じ、凝集粒子や粗大粒子などの異物粒子が生成されることとなる。このように、凝集粒子や粗大粒子などが生成すると、その生成量が粒度分布の変動係数に影響を及ぼさない範囲の量であったとしても、例えば、液晶表示板用のスペーサーとして用いた場合に、個々の液晶表示板におけるセルギャップの均一性が低下させ、表示品位に悪影響を及ぼすこととなる。また、同様に、例えば、フィルムの充填剤（光拡散剤、アンチブロッッキング剤、滑剤など）などとして用いた場合には、フィルムから脱落しやすくなったりして、その特性を十分に発揮できないおそれがある。また、複合体粒子中に上記範囲内で微量の有機溶媒が存在した方が、例えば液晶表示板用スペーサーに使用する場合などでは、湿式散布において散布溶媒への分散性が向上するため好ましい。

【0012】本発明の有機質無機質複合体粒子は、上述のように、有機質部分と無機質部分とからなる複合体粒子であり、この有機質無機質複合体粒子において、前記無機質部分の割合は、特に限定はされないが、例えば、前記有機質無機質複合体粒子の重量に対して、無機酸化物換算で、好ましくは10～90重量%、より好ましくは25～85重量%、さらに好ましくは30～80重量%の範囲である。無機質部分の割合を示す無機酸化物換算とは、有機質無機質複合体粒子を空气中などの酸化雰囲気中で高温（例えば1000℃）で焼成した前後の重量を測定することにより求めた重量百分率で示される。有機質無機質複合体粒子の無機質部分の割合が、無機酸化物換算で前記範囲を下回ると、有機質無機質複合体粒子が軟らかくなり、例えば液晶表示板用スペーサーとして用いる場合、電極基板への散布個数が増えることがある。また、前記範囲を上回ると、硬すぎて、例えば液晶表示板用スペーサーとして用いる場合、配向膜の損傷やTFTの断線が生じやすくなることもある。このような有機質無機質複合体粒子としては、特に限定はされないが、例えば、有機ポリマー骨格と、前記有機ポリマー骨格中の少なくとも1個の炭素原子にケイ素原子が直接化学結合した有機ケイ素を分子内に有するポリシロキサン骨格とを含み、前記ポリシロキサン骨格を構成するSi-O-の量が10重量%以上である、有機質無機質複合体粒子などを挙げることができる。有機ポリマー骨格としては、ビニル系ポリマーがギャップコントロールを制御できる高還元性を与えるため好ましい。

【0013】本発明の有機質無機質複合体粒子は、上述のように、ラジカル重合性不飽和基および／またはエポキシ基と加水分解性シリル基とを有する第1シリコン化合物由来の構造単位を有する有機質無機質複合体よりなる粒子であることが好ましい。すなわち、①ラジカル重合性不飽和基と加水分解性シリル基とを有するシリコン化合物、②エポキシ基と加水分解性シリル基とを有するシリコン化合物、および、③ラジカル重合性不飽和基およびエポキシ基と加水分解性シリル基とを有するシリコ

b.5/18

(4)

特開2003-82045

5

6

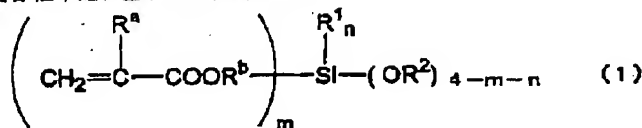
ン化合物、からなる群より選ばれる少なくとも1つの第1シリコン化合物由来の構造単位を有する有機質無機質複合体よりなる粒子であることが好ましい。

【0014】①ラジカル重合性不飽和基と加水分解性シ\*

\*リル基とを有するシリコン化合物としては、特に限定はされないが、具体的には、例えば、下記一般式(1)：

【0015】

【化1】

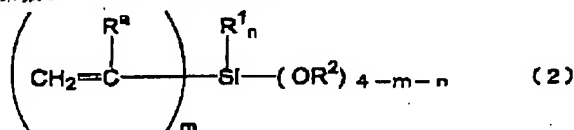


【0016】(ここで、R<sup>a</sup>は水素原子またはメチル基を示す。R<sup>b</sup>は、置換基を有してもよい炭素数1～20の2価の有機基を示す。R<sup>1</sup>は、炭素数1～5のアルキル基とフェニル基とからなる群から選ばれた少なくとも1種の1価の基を示す。R<sup>2</sup>は、水素原子と、炭素数1～5のアルキル基と、炭素数2～5のアシル基とか※

※らなる群から選ばれる少なくとも1つの1価の基を示す。mは1または2であり、nは0または1である。)や、下記一般式(2)：

【0017】

【化2】



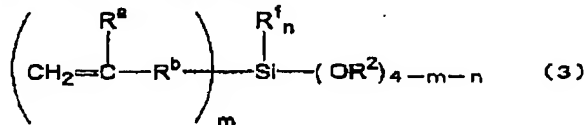
【0018】(ここで、R<sup>a</sup>は水素原子またはメチル基を示す。R<sup>b</sup>は、炭素数1～5のアルキル基とフェニル基とからなる群から選ばれた少なくとも1種の1価の基を示す。R<sup>1</sup>は、水素原子と、炭素数1～5のアルキル基と、炭素数2～5のアシル基とからなる群から選ばれ\*

★る少なくとも1つの1価の基を示す。mは1または2であり、nは0または1である。)や、下記一般式

(3)：

【0019】

【化3】

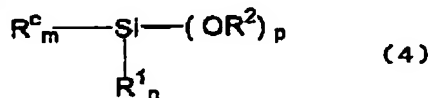


【0020】(ここで、R<sup>a</sup>は水素原子またはメチル基を示す。R<sup>b</sup>は、置換基を有してもよい炭素数1～20の2価の有機基を示す。R<sup>1</sup>は、炭素数1～5のアルキル基とフェニル基とからなる群から選ばれた少なくとも1種の1価の基を示す。R<sup>2</sup>は、水素原子と、炭素数1～5のアルキル基と、炭素数2～5のアシル基とからなる群から選ばれる少なくとも1つの1価の基を示す。mは1または2であり、nは0または1である。)の、いずれかにより表される化合物およびその誘導体からなる群より選ばれる少なくとも1つの第1シリコン化合物であることが好ましい。

★②エポキシ基と加水分解性シリル基とを有するシリコン化合物としては、特に限定はされないが、具体的には、例えば、下記一般式(4)：

【0022】

【化4】



【0021】上記一般式(1)～(3)において、ラジカル重合性不飽和基は、R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>を含む基、すなわち、CH<sub>2</sub>=C(R<sup>a</sup>)-COOR<sup>b</sup>一や、CH<sub>2</sub>=C(R<sup>a</sup>)-R<sup>b</sup>一や、CH<sub>2</sub>=C(R<sup>a</sup>)-R<sup>b</sup>一である。ラジカル重合性不飽和基をラジカル重合反応させることにより有機質無機質複合体粒子の有機ポリマー骨格を生成する。ラジカル重合性不飽和基は、一般式(1)においては、アクリロキシ基(R<sup>a</sup>が水素原子である場合)、メタクリロキシ基(R<sup>a</sup>がメチル基である場合)となる。

★50

【0023】(ここで、R<sup>1</sup>はエポキシ基を有する1価の有機基を示す。R<sup>2</sup>は炭素数1～5のアルキル基およびフェニル基からなる群から選ばれる少なくとも1つの1価の有機基を示す。R<sup>3</sup>は水素原子、炭素数1～5のアルキル基および炭素数2～5のアシル基からなる群から選ばれる少なくとも1つの1価の有機基を示す。m+n+p=4であり、かつ、mは1または2で、nは0または1で、pは2または3である。)で表される化合物およびその誘導体からなる群より選ばれる少なくとも1つの第1シリコン化合物であることが好ましい。

【0024】上記一般式(4)において、エポキシ基は

b.6/18

(5)

特開2003-82045

8

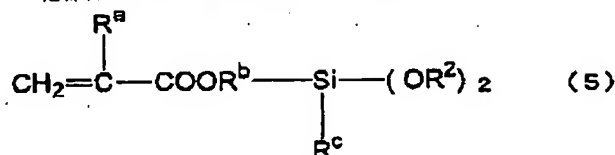
R'基である。エポキシ基を硬化させることにより有機無機複合体粒子の有機ポリマー骨格を生成する。  
③ラジカル重合性不飽和基およびエポキシ基と加水分解性シリル基とを有するシリコン化合物としては、特に限\*

\* 定はされないが、具体的には、例えば、下記一般式

(5) :

[0025]

[化5]



【0026】（ここで、R'は水素原子またはメチル基を示す。R'は、置換基を有していてもよい炭素数1～20の2価の有機基を示す。R'はエポキシ基を有する1価の有機基を示す。R'は、水素原子と、炭素数1～5のアルキル基と、炭素数2～5のアシル基とからなる群から選ばれる少なくとも1つの1価の基を示す。）で表される化合物およびその誘導体からなる群より選ばれる少なくとも1つの第1シリコン化合物であることが好ましい。本発明の有機無機複合体粒子は、上記第1シリコン化合物由来の構造単位とともに、この第1シリコン化合物と加水分解・縮合可能な第2シリコン化合物由来の構造単位を含んでいてもよい。第2シリコン化合物としては、特に限定はされないが、具体的には、例えば、次の一般式(6) :

※【0027】

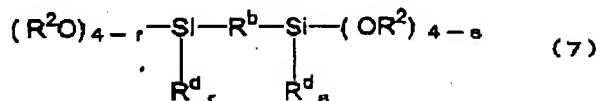
[化6]



【0028】（ここで、R'はアルキル基、アリアル基および不飽和脂肪族残基からなる群から選ばれた少なくとも1種の基を示し、置換基を有していてもよい。R'は水素原子と、炭素数1～5のアルキル基と、炭素数2～5のアシル基とからなる群から選ばれた少なくとも1つの1価基を示す。qは0～2の整数である。）や、下記一般式(7) :

【0029】

[化7]



【0030】（ここで、R'は、置換基を有していてもよい炭素数1～20の2価の有機基を示す。R'はアルキル基、アリアル基および不飽和脂肪族残基からなる群から選ばれた少なくとも1種の基を示し、置換基を有していてもよい。R'は、水素原子と、炭素数1～5のアルキル基と、炭素数2～5のアシル基とからなる群から選ばれる少なくとも1つの1価の基を示す。rおよびsは0または1である。）の、いずれかにより表される化合物およびその誘導体からなる群より選ばれる少なくとも1つの第2シリコン化合物であることが好ましい。

【0031】一般式(1)～(7)において、R'は、炭素数1～5のアルキル基およびフェニル基から選ばれる少なくとも1つの1価の有機基である。R'としては、特に限定はされないが、具体的には、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基などが好ましいが、粒子の凝集を防止し、粒子径分布のシャープな粒子が得られる点でメチル基およびエチル基がより好ましい。一般式(1)～(7)において、加水分解性基はR' Oであり、水酸基と炭素数1～5のアルコキシ基と炭素数2～5のアシロキシ基とからなる群から選ばれる少なくとも1つの1価の有機基である。

【0032】一般式(1)～(3)ではR' O基の数を

示す(4-m-n)は1～3であり、一般式(4)ではR' O基の数を示すpは2または3であり、一般式(5)ではR' O基の数は2であり、一般式(6)ではR' O基の数を示す(4-q)は2～4であり、一般式(7)ではR' O基の数を示す(4-r)および(4-s)は3または4であるが、各一般式それぞれにおいて、1分子あたりR' O基を複数有する場合その種類は互いに異なっても2個以上が同じであってもよい。R' O基としては、特に限定はされないが、具体的には、例えば、加水分解・縮合速度が大きい点で、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基およびアセトキシ基などが好ましく、メトキシ基およびエトキシ基がより好ましい。上記第1シリコン化合物（一般式(1)～(5)）および第2シリコン化合物（一般式(6)、(7)など）は、R' O基が水により加水分解し、さらに縮合することにより、ポリシロキサン骨格を形成することができる。

【0033】一般式(1)～(3)および(5)において、R'は、水素またはメチル基であることが好ましい。一般式(1)、(3)、(5)および(7)において、R'は、置換基を有していてもよい炭素数1～20の2価の有機基である。この2価の有機基としては、特

b. 7/18

(6)

特開2003-82045

10

に限定されないが、具体的には、例えば、置換基を有していてもよいエチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基およびオクチレン基などのアルキレン基、置換基を有していてもよいフェニレン基、あるいは、これらの置換基を有していてもよいアルキレン基やフェニレン基がエーテル結合を介して結合した基などが好ましいが、容易に入手可能である点で、プロピレン基やフェニレン基であるラジカル重合性基を有するものがより好ましい。

【0034】一般式(4)および(5)において、R'は、エポキシ基を有する1価の有機基である。一般式(4)ではR'基の数を示すmは1または2であり、一般式(5)ではR'基の数は1であるが、一般式(4)においてmが2の場合のように、1分子あたりR'基を複数有する場合はその種類は互いに異なっても同じであってもよい。また、R'基に含まれるエポキシ基の数は2個以上であってもよい。R'基の種類は、特に限定されないが、粒子の凝集を防止し、粒子径分布のシャープな粒子が得られる点、また、ポリイミド等からなる液晶配向膜への付着性が高い点で、エポキシシクロヘキシル基、グリシドキシ基を有する炭素数1~20の一価の有機基が好ましい。

【0035】一般式(6)、(7)において、R'は、アルキル基、アリール基および不飽和脂肪族残基からなる群から選ばれた少なくとも1種の基、好ましくは、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~6のアリール基および不飽和脂肪族残基からなる群から選ばれた少なくとも1種の基を示し、前記基はそれぞれ置換基を有していてもよい。一般式(6)において、R'基の数を示すqは0~2であるが、qが2の場合、1分子あたりのその種類は互いに異なっても同じであってもよい。同様に、一般式(7)において、R'基の数を示すrおよびsは0または1であるが、r=s=1の場合、1分子あたりのその種類は互いに異なっても同じであってもよい。

【0036】一般式(1)で表される第1シリコン化合物の具体例としては、特に限定はされないが、例えば、γ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルエチルジメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルエチルジエトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルエチルジメトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルエチルジエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジアセトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルエチルジアセトキシシラン、γ-メタクリロキシエトキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メタクリロキシエトキシプロピルメチルジメト

キシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリアセトキシシラン、γ-メタクリロキシエトキシプロピルトリメトキシシラン(または、γ-トリメトキシシリルプロピル-β-メタクリロキシエチルエーテルともいう)等を挙げることができ、これらは単分散性の高い有機質無機複合体粒子を形成しやすいという点で優れているが、なかでも特に、γ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルエチルジメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルエチルジエトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルエチルジメトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルエチルジエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルトリエトキシシランが好ましい。これらは1種のみ用いても、2種以上を併用してもよい。

【0037】一般式(2)で表される第1シリコン化合物の具体例としては、特に限定はされないが、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルメチルジアセトキシシラン等を挙げることができ、これらは1種のみ用いても、2種以上を併用してもよい。一般式(3)で表される第1シリコン化合物の具体例としては、特に限定はされないが、例えば、1-ヘキセニルトリメトキシシラン、1-オクチエニルトリメトキシシラン、1-デセニルトリメトキシシラン、γ-トリメトキシシリルプロピルビニルエーテル、ω-トリメトキシシリルウンデカン酸ビニルエステル、p-トリメトキシシリルステレン、1-ヘキセニルメチルジメトキシシラン、1-オクチエニルメチルジメトキシシラン、1-ヘキセニルメチルジエトキシシラン、1-オクチエニルジエトキシシラン等を挙げることができ、これらは1種のみ用いても、2種以上を併用してもよい。

【0038】一般式(4)で表される第1シリコン化合物の具体例としては、特に限定はされないが、例えば、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3,4-エポキシブチルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等を挙げることができ、これらは1種のみ用いても、2種以上を併用

b. 8/18

(7)

特開2003-82045

11

12

してもよい。一般式(6)で表される第2シリコン化合物の具体例としては、特に限定はされないが、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラアセトキシシラン等の一般式(6)でqが0の場合の4官能性シラン；メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン等の一般式(6)でqが1の場合の3官能性シラン；メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン等の一般式(2)でn=1の3官能性シラン；ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、ジアセトキシジメチルシラン、ジフェニルジシランジオール等の一般式(6)でqが2の場合の2官能性シラン；等を挙げることができる。これらは粒子間の合着による凝集を防止するという点で優れているが、なかでも特に、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブトキシシランが好ましい。これらは1種のみ用いても、2種以上を併用してもよい。

【0039】一般式(7)で表される第2シリコン化合物の具体例としては、特に限定はされないが、例えば、1,2-ビス(トリメトキシシリル)エタン、1,2-ビス(トリエトキシシリル)エタン、1-トリメトキシシリル-2-トリエトキシシリルエタン等を挙げることができる。これらは1種のみ用いても、2種以上を併用してもよい。一般式(1)~(7)で表される第1シリコン化合物または第2シリコン化合物の誘導体としては、特に限定はされないが、具体的には、例えば、一般式(1)~(7)で表される化合物の有する一部のR<sup>1</sup> O基がβ-ジカルボニル基および/または他のキレート化合物を形成し得る基で置換された化合物；一般式(1)~(7)で表される化合物および/またはそのキレート化合物を部分的に加水分解・縮合して得られた低縮合物；等を挙げることができる。

【0040】本発明の有機質無機質複合体粒子においては、上記一般式(1)~(7)で表される第1シリコン化合物や第2シリコン化合物由来の構造単位他に、他の化合物に由来する構造単位を含んでいてもよい。上記他の化合物としては、特に限定はされないが、具体的には、例えば、アミノ基と加水分解性シリル基とを有する化合物、メルカプト基と加水分解性シリル基とを有する化合物、水酸基と加水分解性シリル基とを有する化合物

などを挙げることができ、これらは、エポキシ基と反応可能な有機基と加水分解性シリル基とを有する化合物であるため、上記②および③の第1シリコン化合物とともに用いた場合、エポキシ基と反応させ架橋形成することができる。

【0041】本発明の有機質無機質複合体粒子においては、その平均粒子径は、0.5~50μmであることが好ましく、より好ましくは1.0~40μm、さらにより好ましくは1.5~30μmである。特に、本発明の有機質無機質複合体粒子が、後述するように液晶表示板用スペーサーとして用いられる場合は、上記平均粒子径は、1.0~30μmであることが好ましく、より好ましくは1.0~25μm、さらにより好ましくは1.0~20μmである。同様に、本発明の有機質無機質複合体粒子の粒度分布は、変動係数が1~50%であることが好ましく、より好ましくは2~40%、さらにより好ましくは2~30%である。特に、本発明の有機質無機質複合体粒子が、後述するように液晶表示板用スペーサーとして用いられる場合は、上記変動係数は、1~10%であることが好ましく、より好ましくは2~8%、さらにより好ましくは2~6%である。

【0042】本発明の有機質無機質複合体粒子においては、その用途は、特に限定されるわけではないが、具体的には、例えば、プラスチックフィルム・シートの滑り性向上剤、ブロッキング防止剤、つや消し仕上げ剤、光拡散剤、表面硬度向上剤などの各種改良剤や、塗料や化粧品用の充填剤、吸着処理やイオン交換処理等の処理用充填剤およびプラスチック成形品等に光沢を付与する充填剤等の各種充填剤や、液晶表示板用スペーサーおよびその材料や、測定・分析用標準粒子などの各種用途に有用である。また、染料および/または顔料を導入して、有機質無機質複合体粒子を着色すれば、塗料、インキおよびプラスチック着色用の顔料、液晶表示板用着色スペーサーなどとして用いることもできる。

【0043】有機質無機質複合体粒子を着色する場合の色は、光を透過しないような色が好ましい。光が透過しない色で着色すれば、例えば本発明の有機質無機質複合体粒子を液晶表示板用スペーサーとして用いる場合、光抜けを防止でき、画質のコントラストを向上できる。光が透過しない色としては、黒、濃青、紺、紫、青、濃緑、緑、茶、赤などの色が挙げられるが、特に好ましくは、黒、濃青または紺である。本発明にかかる液晶表示板用スペーサーは、上記本発明の有機質無機質複合体粒子が用いられてなるスペーサーである。本発明の有機質無機質複合体粒子は樹脂異物が除去されているため、上記各種用途のなかでも、特に、液晶表示板用スペーサーおよびその材料として用いることが好ましいのである。

【0044】本発明にかかる液晶表示板用スペーサーは、本発明の有機質無機質複合体粒子そのものがスペーサーとして用いられていても、本発明の有機質無機質複



b. 9/18

13

合体粒子に何らかの処理を施すことにより特定の物性を有するスペーサーとして用いられていてもよく、特に限定はされず、どのような形態で用いられても有用なスペーサーとすることができる。例えば、本発明の有機質無機質複合体粒子を粒子本体として、その表面に樹脂等を付着あるいはグラフト化させて被覆することにより接着層を形成させた液晶表示板用接着性スペーサーや、本発明の有機質無機質複合体粒子の合成時の反応系に染料などを含ませておくことによって複合体粒子そのものを着色した液晶表示板用着色スペーサー、または、これら接着性と着色の機能を組み合わせた液晶表示板用接着性の着色スペーサー、などが好ましく挙げられる。

【0045】本発明にかかる有機質無機質複合体粒子の製造方法（以下、本発明の製造方法と称することがある。）は、ラジカル重合性不飽和基および/またはエポキシ基と加水分解性シリル基とを有するシリコン化合物を加水分解・縮合する縮合工程と、前記縮合工程中および/または縮合工程後に、前記ラジカル重合性不飽和基をラジカル重合させる工程（以下、重合工程と称することがある。）および/または前記エポキシ基を硬化させる工程（以下、硬化工程と称することがある。）と、を経て得られた有機質成分と無機質成分との複合体である粒子を、脂肪族および/または芳香族炭化水素を必須成分として含む溶媒に分散させた状態で分級し単離する工程を含む有機質無機質複合体粒子の製造方法である。なお、上記「縮合工程と、重合工程および/または硬化工程と、を経て」とは、縮合工程、重合工程および硬化工程以外に他の何らかの工程を含んでいてもよい概念であるとする。

【0046】本発明の製造方法において、分級とは、上述のように、合成された有機質無機質複合体粒子を溶媒に分散させた状態で、所望の粒子径のものを選別する操作であり、この操作後つまり分級後は、選別された有機質無機質複合体粒子は溶媒中に分散した状態で得られる。また、単離とは、分級後の状態、すなわち、分級により選別された有機質無機質複合体粒子が溶媒中に分散している状態から、この有機質無機質複合体粒子のみを取り出し、かつ、溶媒を除去することをいう。まず上記粒子を得る過程、すなわち、上記ラジカル重合により有機質無機質複合体粒子（分級前）を合成する過程、につ

いて説明する。

【0047】上記有機質無機質複合体粒子（分級前）は、①ラジカル重合性不飽和基と加水分解性シリル基とを有するシリコン化合物、②エポキシ基と加水分解性シリル基とを有するシリコン化合物、および、③ラジカル重合性不飽和基およびエポキシ基と加水分解性シリル基とを有するシリコン化合物、とからなる群より選ばれる少なくとも1種の第1シリコン化合物を加水分解・縮合し、さらにこの加水分解・縮合を行っている途中または行った後、上記①や③のシリコン化合物が有するラジカ

特開2003-82045

14

ル重合性不飽和基をラジカル重合させてなる、および/または、上記②や③のシリコン化合物が有するエポキシ基を硬化させてなる粒子であり、上記①～③の第1シリコン化合物としては、特に限定はされないが、具体的には、例えば、上記本発明の有機質無機質複合体粒子の説明記載において列挙した①～③の化合物と同様のものを好ましく挙げることができる。これら①～③の第1シリコン化合物を用いることによって、架橋した有機質無機質複合体の粒子を得ることができるが、その架橋形態は、特に限定されるわけではなく、用いる第1シリコン化合物の種類により所望の架橋形態とすることができるが、具体的には、例えば、上述のように、ラジカル重合性不飽和基のラジカル重合による架橋や、エポキシ基の開環による重合反応による架橋や、エポキシ基の開環-付加重合反応による架橋などが挙げられる。

【0048】本発明の有機質無機質複合体粒子を得るにあたっては、上記第1シリコン化合物以外にも、有機質無機質複合体の構成成分となり得る他のシリコン化合物などを用いてもよく、特に限定されるわけではないが、具体的には、例えば、上記本発明の有機質無機質複合体粒子の説明記載にて列挙した、上記第2シリコン化合物や上記他の化合物などを好ましく挙げることができる。本発明の製造方法においては、上記第2シリコン化合物の使用量は、特に限定されないが、上記第1シリコン化合物の使用量全量に対して、50重量%以下とすることが好ましく、より好ましくは1～25重量%である。上記使用量が50重量%を超えると、使用する化合物の種類によっては得られる有機質無機質複合体粒子の形状が球状にならなかったり、粒子径の制御が困難になったり、粒子径分布が広がったりするおそれがある。

【0049】上記有機質無機質複合体粒子（分級前）を、上記第1シリコン化合物と、必要に応じて使用される第2シリコン化合物や他の化合物などと（以下、使用する化合物全てをまとめて「原料」と称することがある。）を用いて合成する方法としては、具体的には、例えば、（a）縮合工程、（b）重合工程、（c）硬化工程、（d）熱処理工程、（e）表面処理工程、（f）着色工程、などの工程を組み合わせた方法が好ましい。ここで、上記（b）重合工程と（c）硬化工程とについては、原料として用いる第1シリコン化合物の種類によってどちらの工程が必要であるかが異なるので、適宜選択し行うことが好ましく、どちらの工程も必要な場合は両工程を行ってもよい。上記①～③として示した第1シリコン化合物のなかでも、ラジカル重合性不飽和基を有する①および③のシリコン化合物を用いる場合は、（b）重合工程を行うことにより、ラジカル重合性不飽和基をラジカル重合し、有機ポリマー骨格を形成するとともに架橋の効果も付与することができる。また、エポキシ基を有する②および③のシリコン化合物を用いる場合は、（c）硬化工程を行うことにより、エポキシ基を開環さ

b. 10/18

15

せてエポキシ基同士あるいは他の反応性官能基と反応させ、有機ポリマー骨格を形成するとともに架橋の効果も付与することができる。

【0050】上記(a)～(f)の各工程を行うにあたっては、まず(a)縮合工程を行い、この(a)縮合工程の途中または後で(b)重合工程および/または

(c)硬化工程を行うことが好ましい。(b)重合工程および(c)硬化工程においては、開始順などの各種兼ね合いは特に限定されず、適宜必要に応じて設定すればよい。さらに(d)熱処理工程は、(a)～(c)の工程の後に、必要に応じて行うことが好ましい。(e)表面処理工程および(f)着色工程は、共に、(a)～(d)の工程から選ばれる少なくとも1つの工程中および/または後に、必要に応じて行うことが好ましく、

(e)表面処理工程および(f)着色工程における開始順などの各種兼ね合いは特に限定されず、適宜必要に応じて設定すればよい。

【0051】(a)縮合工程では、第1シリコン化合物等を含む原料を、水を含む溶媒中で、加水分解し、縮合させる。加水分解と縮合は、一括、分割、連続等、任意の方法を採ることができる。加水分解や縮合をさせるにあたり、アンモニア、尿素、エタノールアミン、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド、アルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物等の触媒を用いてもよい。また、溶媒中には、水や触媒以外の有機溶剤が存在してもよい。有機溶剤の具体例としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、ペンタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；酢酸エチル等のエステル類；イソオクタン、シクロヘキサン等の(シクロ)パラフィン類；ジオキサン、ジエチルエーテル等のエーテル類；ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類等が単独で、または、混合して用いられる。

【0052】加水分解と縮合は、例えば、上記した原料またはその有機溶剤溶液を水を含む溶媒に添加し、0～100℃、好ましくは0～70℃の範囲で30分～100時間攪拌することによって行われる。また、上記のような方法により得られた粒子を、種粒子として予め合成系に仕込んでおき、上記原料を添加して該種粒子を成長させる形態をとってもよい。このようにして上記原料を、水を含む溶媒中で適切な条件の下で加水分解、縮合させることにより、粒子が析出しスラリーが生成する。析出した粒子は平均粒子径が0.5μm以上の任意の粒子径でしかも粒度分布のシャープな粒子である。

【0053】加水分解・縮合で生成する粒子の平均粒子径は、水濃度、触媒濃度、有機溶剤濃度、原料濃度、原料の添加時間、温度、種粒子の濃度を、たとえば、それぞれ、50～99.99重量%、0.01～10重量

(9)

特開2003-82045

16

%, 0～90重量%, 0.1～30重量%, 0.001～500時間, 0～100℃, 0～10重量%に設定することにより、上述の平均粒子径の範囲内にすることができる。生成する粒子の粒子径の変動係数は、水濃度、触媒濃度、有機溶剤濃度を、それぞれ、上記範囲内に設定することにより、上述の粒子径の変動係数の範囲内にすることができる。

【0054】(b)重合工程では、上記縮合工程中および/または縮合工程後に、第1シリコン化合物中のラジカル重合性不飽和基をラジカル重合反応させる。すなわち、第1シリコン化合物、必要に応じて使用される第2シリコン化合物を加水分解・縮合して得られた中間生成物・粒子を、ラジカル重合させる工程であり、ラジカル重合性不飽和基がラジカル重合反応して有機ポリマー骨格が形成されるようになる。上記重合工程は、界面活性剤存在下で行われてもよい。界面活性剤としては、特に限定はされないが、具体的には、例えば、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、両性界面活性剤、高分子界面活性剤、分子中に1個以上の重合可能な炭素-炭素不飽和結合を有する重合性界面活性剤等が挙げられる。これらは、1種のみ用いても2種以上を併用してもよい。

【0055】ラジカル重合する方法としては、加水分解・縮合して得られた粒子の水を含む溶媒スラリーに水溶性又は油溶性のラジカル重合開始剤を添加溶解して、そのまま重合してもよいし、また加水分解・縮合して得られた粒子を、濾過、遠心分離、減圧濃縮等の従来公知の方法を用いてスラリーから分離した後、ラジカル重合開始剤を含有する水または有機溶媒等の溶液に分散させて重合してもよく、これらに限定されるものではない。特に、上記原料を加水分解・縮合しながらラジカル重合開始剤を共存させてラジカル重合を同時に行う方法が好ましい。ここで、ラジカル重合開始剤としては従来公知の物を使用することができ、特に限定されないが、好ましくはアゾ化合物、過酸化物等から選ばれる少なくとも1つの化合物である。

【0056】上記したラジカル重合開始剤の量は、特に限定されないが、多量に使用すると発熱量が多くなって反応の制御が困難となり、一方、少量使用の場合にはラジカル重合が進行しない場合があるので、第1シリコン化合物に対して、例えば0.1～5重量%、好ましくは0.3～2重量%の範囲である。ラジカル重合させる際の温度は、使用するラジカル重合開始剤によって適宜選択可能であるが、反応の制御のし易さから30～100℃、好ましくは、50～80℃の範囲である。また、ラジカル重合する際に、ラジカル重合性基とラジカル重合可能な基を有するモノマーを共存させてもよい。モノマーとしては、例えば、アクリル酸やメタクリル酸等の不飽和カルボン酸類；アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、クロトン酸エステル類、イタコン酸エス

50

b. 11/18

(10)

特開2003-82045

18

17

テル類、マレイン酸エステル類、フマル酸エステル類等の不飽和カルボン酸エステル類；アクリルアミド類；メタクリルアミド類；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ジビニルベンゼン等の芳香族ビニル化合物；酢酸ビニル等のビニルエステル類；塩化ビニル等のハロゲン化ビニル化合物等のビニル化合物類等が挙げられ、これらの一種以上を使用してもよい。中でも、ラジカル重合可能な基を2個以上含有する、ジビニルベンゼン、トリメチロールプロパントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート等のモノマーが好ましい。

【0057】しかし、モノマーを多量に使用すると、モノマーのみの重合体粒子が生成し易くなるため好ましくない。このため、上記モノマーを使用する場合の量は、第1シリコン化合物に対して、例えば、0～50重量%、好ましくは0～30重量%である。

(c) 硬化工程では、上記縮合工程中および／または縮合工程後に、第1シリコン化合物中のエポキシ基を硬化剤により硬化する工程であり、これにより有機ポリマー骨格が形成されるようになる。エポキシ基を硬化剤により硬化しない場合には、粒子内の架橋形成が不十分となるために、粒子間の合着が起こり易く、凝集物が発生する。硬化剤により硬化することで、粒子の合着を防止し、単分散状態の粒子を得ることができる。硬化工程は、縮合工程の前、縮合工程中、縮合工程の後のいずれであってもよいが、縮合工程中および／または縮合工程後であることが好ましい。すなわち、第1シリコン化合物を含む原料を加水分解・縮合して得られた中間生成物・粒子が有するエポキシ基を硬化剤により硬化することが好ましい。

【0058】ここで硬化剤による硬化としては、(1) エポキシ基の開環による重付加反応と、(2) 触媒によりイオン的にエポキシ基を開環一付加重合させる反応とが挙げられる。(1)のエポキシ基の開環による重付加反応を行うための硬化剤としては、活性水素を有する化合物が挙げられ、前記化合物は加水分解性シリル基を有していてもよい。硬化剤に加水分解性シリル基を有する場合はエポキシ基と硬化剤との反応に加えて、硬化前の粒子中に存在するシラノール基および／またはアルコキシシリル基と硬化剤中の加水分解性シリル基との縮合による硬化が行われる。また、エポキシ基と反応する活性水素を有する有機基を2個以上硬化剤中に有する場合、それらは互いに同一であってもよいし、異なってもよい。活性水素を有する硬化剤としては、アミノ基、カルボン酸無水物、水酸基、メルカプト基等を有する化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0059】前記アミノ基を有する硬化剤として、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、イソホロンジアミン、 $m$ -キシレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、メラミン、ジアリルメラミン等のポリアミン類；モノエタノールアミ

ン、ジエタノールアミン、プロパノールアミン等のアルコールアミン類が挙げられる。前記カルボン酸無水物を有する硬化剤としては、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、無水トリメリット酸、ビメリン酸等が挙げられる。

【0060】前記水酸基を有する硬化剤としては、ビスフェノールA、フェノールノボラック等が挙げられる。前記メルカプト基を有する硬化剤としては、トリオキシントリメチレンメルカプタン、トリアジントリチオール、トリアジンジチオール類、ポリスルフィド等が挙げられる。また、エポキシ基と反応可能な有機基と加水分解性シリル基とを有する化合物としては、例えばアミノ基と加水分解性シリル基とを有する化合物、メルカプト基と加水分解性シリル基とを有する化合物が例示される。

【0061】アミノ基と加水分解性シリル基とを有する化合物としては、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン等の加水分解性シリル基を3個有する3官能性シラン化合物、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシランなどの加水分解性シリル基を2個有する2官能性シラン化合物、3-アミノプロピルジメチルエトキシシラン等の加水分解性シリル基を1個有する1官能性シラン化合物が挙げられる。メルカプト基と加水分解性シリル基とを有する化合物としては、メルカプトメチルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等の加水分解性シリル基を3個有する3官能性シラン化合物、メルカプトメチルジエトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン等の加水分解性シリル基を2個有する2官能性シラン化合物が挙げられる。

【0062】これらのエポキシ基と反応可能な有機基と加水分解性シリル基とを有する化合物のうち、3官能性および2官能性化合物が十分に硬化反応を行う上で好ましい。(2)のイオン的にエポキシ基を開環一付加重合させるための硬化剤としては、第3アミン類、イミダゾール類等のエポキシ基をアニオン重合により重合させる化合物と、ルイス酸等のエポキシ基をカチオン重合により重合させる化合物が挙げられる。前記第3アミン類としては、ベンジルジメチルアミン、2-(ジメチルアミノメチル)フェノール、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール等が挙げられる。

【0063】前記イミダゾール類としては、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール等が挙げられる。前記ルイス酸としては、三フッ化ホウ素・アミン錯体等が挙げられる。硬化剤の使用量としては、第1シリコン化合物を含む原料の総量に対して、0.1～80重量%であること

b. 12/18

19

が好ましく、より好ましくは1～50重量%である。前記範囲を下回る場合にはエポキシ基の硬化が不十分となり、粒子間の合着が起こり易くなる。また、前記範囲を上回る場合には余剰の硬化剤が多量に発生し硬化工程後の粒子洗浄に時間を要するため好ましくない。

【0064】エポキシ基を硬化する方法としては、加水分解・縮合して得られた粒子の水を含む溶媒スラリーに硬化剤を添加溶解して、そのまま硬化してもよいし、また、加水分解・縮合して得られた粒子を、濾過、遠心分離、減圧濃縮等の従来公知の方法を用いてスラリーから単離した後、硬化剤を含有する水、または有機溶媒等の溶液に分散させて硬化しても良く、これらに限定されるものではない。特に上記原料を加水分解・縮合した後、反応系に硬化剤を共存させて硬化反応を行う方法が好ましい。また前記方法により得られた硬化粒子中のエポキシ基の開環により生成する水酸基を水酸基と反応可能な硬化剤によりさらに硬化反応を行ってもよい。水酸基と反応可能な硬化剤としては、例えばイソシアネート基を2個以上有する化合物が例示され、具体的にはトリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等が挙げられる。

【0065】上記縮合工程と、重合工程および/または硬化工程とにより有機質無機質複合体粒子が得られるが、生成した有機質無機質複合体粒子を濾過、遠心分離、減圧濃縮等の従来公知の方法を用いて上記スラリーより単離した後で熱処理する(d)熱処理工程を、必要に応じて行ってもよい。熱処理は、800℃以下の温度が好ましく、より好ましくは100～600℃の温度、さらに好ましくは150～500℃の温度で、乾燥および焼成のための熱処理を施す。ここで、低い温度で熱処理を行うと、シロキサン単位中に存在するシラノール基同士の脱水縮合反応が十分に起こらないため、必要な強度が得られない場合がある。

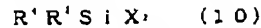
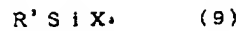
【0066】熱処理する際の雰囲気は、特に制限されないが、有機ポリマーの分解を抑制し、必要な機械的復元性を得るためには、雰囲気中の酸素濃度が10容量%以下である場合がより好ましい。熱処理温度が200℃～800℃の範囲であると、有機質無機質複合体粒子を得るためには熱処理する際の雰囲気中の酸素濃度が10容量%以下であることが好ましく、熱処理温度が200℃以下であると、空気中でも有機質無機質複合体粒子を得ることができる。また、熱処理する際に減圧下で行ってもよい。上記縮合工程と、重合工程および/または硬化工程と、熱処理工程とから選ばれた少なくとも1種の工程中および/または後に、有機質無機質複合体あるいは有機質無機質複合体粒子を表面処理する(e)表面処理工程を必要に応じて行うことが好ましい。

【0067】表面処理に用いる表面処理剤としては、特に限定されないが、下記一般式(8)～(10)から選ばれる少なくとも1種のシラン化合物が好ましい。

(11)

特開2003-82045

20



(ここで、Xは塩素原子、水素原子、炭素数1～5のアルコキシ基および炭素数2～5のアシロキシ基から選ばれた少なくとも1種；R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、いずれも、炭素数1～22のアルキル基および炭素数6～22のアリール基から選ばれる少なくとも1種であり、その基の中の1つ以上の水素原子が、アミノ基、メルカプト基、アルキレンオキシド基、エポキシ基、シアノ基、塩素原子およびフッ素原子から選ばれる少なくとも1種で置換されている；R<sup>3</sup>は、炭素数1～5のアルキル基とフェニル基とからなる群から選ばれる少なくとも1種の1価の基である。)

前記シラン化合物のうち、一般式(8)で示されるシラン化合物や、R<sup>1</sup>やR<sup>2</sup>がアミノ基を置換基として有するものである一般式(9)または(10)で示されるシラン化合物で表面処理されると、特に乾式散布性に優れるため好ましい。

【0068】上記縮合工程と、重合工程および/または硬化工程と、熱処理工程とから選ばれた少なくとも1種の工程中および/または後に、有機質無機質複合体あるいは有機質無機質複合体粒子を着色する(f)着色工程を必要に応じて行うことが好ましく、染料および/または顔料を共存させて粒子中に染料および/または顔料を導入することにより着色された有機質無機質複合体粒子を生成することができる。着色する場合の有機質無機質複合体粒子の色は、光が透過しない色が好ましい。光が透過しない色は、光抜けを防止でき、画質のコントラストを向上できるので、液晶表示板用スペーサーの色として好ましい。光が透過しない色としては、黒、濃青、紺、紫、青、濃緑、緑、茶、赤などの色が挙げられるが、特に好ましくは、黒、濃青または紺である。

【0069】合成された有機質無機質複合体粒子(分級前)については、その平均粒子径は、特に限定はされないが、0.5～50μm程度に調整しておけばよく、より好ましくは1.0～40μmであり、さらに好ましくは1.5～30μmである。また、粒度分布については、特に限定はされないが、液晶表示板用スペーサーに使用する場合は、変動係数が1～20%程度になるよう調整しておけばよく、より好ましくは2～15%、さらにより好ましくは2～10%である。以下、上述のようにして合成された有機質無機質複合体粒子(分級前)を分級し単離する過程について説明する。

【0070】本発明の製造方法により得られる有機質無機質複合体粒子は、有機質無機質複合体粒子(分級前)を、脂肪族および/または芳香族炭化水素(以下、単に、炭化水素と称することがある。)を必須成分として含む溶媒に分散させた状態で分級し単離することにより得られることを特徴とする、有機質無機質複合体粒子であ

50

6.13/18

(12)

特開 2003-82045

22

21

る。分級に用いる溶媒として、脂肪族および／または芳香族炭化水素を必須とする溶媒を用いることによって、単離後に得られる有機質無機質複合体粒子の有機溶媒含有量を100ppm以下、好ましくは0を超えかつ100ppm以下、より好ましくは0.1～50ppm以下、さらにより好ましくは0.1～10ppmとすることができる。上記有機溶媒含有量を100ppm以下にすれば、単離後において、得られた複合体粒子自体が、特に、得られた複合体粒子中に架橋の不完全な部分がある場合はその部分が、次第に軟化し、または、粘着性を有するようになることを防ぐことができ、ひいては、単離後の貯蔵段階や使用段階における複合体粒子どうしの融着、凝集などを抑え、凝集粒子や粗大粒子などといった樹脂異物の発生を防止することができる。また、複合体粒子中に上記範囲内で微量の有機溶媒が存在させた方が、例えば液晶表示板用スペーサーに使用する場合などでは、湿式散布において散布溶媒への分散性が向上するため好ましい。

【0071】上記脂肪族および／または芳香族炭化水素を必須成分として含む溶媒において、脂肪族炭化水素としては、特に限定されるわけではないが、具体的には、炭素数4～20の脂肪族炭化水素の中から選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、より好ましくは炭素数5～15の脂肪族炭化水素から選ばれる少なくとも1種、さらにより好ましくは炭素数6～10の脂肪族炭化水素から選ばれる少なくとも1種である。上記炭素数が4未満であると、蒸気圧が高いため分級中に蒸発してしまい、分級には不適当となり、20を超える場合は、粒子中に溶媒が残りがやすくなるため好ましくない。上記脂肪族炭化水素のなかでも、例えば、*n*-ヘキサンやシクロヘキサン等のヘキサン類；*n*-ヘプタン等のヘプタン類；*n*-オクタン等のオクタン類；*n*-デカン等のデカン類などがより好ましく、なかでも、ヘキサン類がさらに好ましい。

【0072】同様に、芳香族炭化水素としては、特に限定されるわけではないが、具体的には、炭素数6～20の芳香族炭化水素の中から選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、より好ましくは炭素数6～15の芳香族炭化水素から選ばれる少なくとも1種、さらにより好ましくは炭素数6～10の芳香族炭化水素から選ばれる少なくとも1種である。上記炭素数が20を超える場合は、粒子中に溶媒が残りがやすくなるため好ましくない。上記芳香族炭化水素のなかでも、例えば、トルエン、キシレンなどがより好ましい。特に、上記脂肪族炭化水素は、有機質無機質複合体粒子中に浸透し残留しにくい点で、上記芳香族炭化水素より好ましく、なかでも、ヘキサン類、ヘプタン類およびオクタン類が特に好ましく、ヘキサン類が最も好ましい。

【0073】上記溶媒中、必須成分である炭化水素の合計の含有割合は、20～100容積％であることが好ま

しく、より好ましくは25～100容積％、さらにより好ましくは30～95容積％である。上記含有割合が25容積％未満であると、不完全硬化の樹脂分が溶媒中に溶解しやすくなる。上記溶媒は、必須成分である上記炭化水素以外に、さらに他の溶媒を含んでいてもよい。他の溶媒としては、特に限定されるわけではないが、上記溶媒が必須成分である炭化水素のみの場合、溶媒中での有機質無機質複合体粒子の分散性が低下するおそれがあるため、上記溶媒中での有機質無機質複合体粒子の分散性を高めることのできる溶媒が好ましい。そのような溶媒としては、具体的には、例えば、アルコール、ケトン、セロソルブ、エーテルおよびエステルからなる群より選ばれる少なくとも1種の極性溶媒であることが好ましく、より好ましくはアルコール、エーテル、ケトンおよびセロソルブからなる群より選ばれる少なくとも1種の極性溶媒であり、さらにより好ましくはアルコールであり、特に好ましくはメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノールであり、最も好ましくはエタノールである。

【0074】上記他の溶媒を含む場合、特に上記列挙した極性溶媒を含む場合、上記各種溶媒の含有割合については、上記溶媒全量中、上記炭化水素が30～95容積％かつ上記極性溶媒が5～70容積％であることが好ましく、より好ましくは上記炭化水素が40～90容積％かつ上記極性溶媒が10～60容積％、さらにより好ましくは上記炭化水素が50～80容積％かつ上記極性溶媒が20～50容積％である。上記極性溶媒の含有割合が5容積％未満の場合、溶媒への有機質無機質複合体粒子の分散性が低下し凝集などが増え分級の歩留まりが低下するおそれがあり、70容積％を超える場合は、有機質無機質複合体粒子中に浸透し、単離後まで残留する有機溶媒含有量が多くなりすぎるおそれがあり、上記従来の問題と同様の問題が生じることとなる。

【0075】上記分散については、上記溶媒に有機質無機質複合体粒子（分級前）を分散させた後の分散体において、有機質無機質複合体粒子（分級前）の含有割合が1～80重量％となるように分散させることが好ましく、より好ましくは5～75重量％であり、さらにより好ましくは10～70重量％である。上記含有割合が1重量％未満の場合は、その後の分級に多大な時間を要することとなり、80重量％を超える場合は、複合体粒子を溶媒に分散させることが困難となるほか、その後の分級時に目詰まりなどを引き起こし、分級効率や分級精度が低下したり、その結果、分級に要する時間が長くなったり、あるいは短時間で分級を行うためには大きな付加をかける必要が生じ、分級装置などの破損を引き起こすおそれがある。

【0076】また、複合体粒子の分散性を向上させるために上記溶媒に各種分散剤を添加してもかまわない。上記分級については、その方法は特に限定されないが、本

6.14/18

23

発明においては複合体粒子を溶媒に分散させた状態で分級するため、湿式で分級することを前提とする。分級のための装置としては、特に限定はされないが、例えば、サイクロン、沈降塔、あるいは、ふるい等が好ましく用いられる。なお、ふるいは一定の目開きを通過するか否かで分級を行うものであり、例えば、目開き  $10\mu\text{m}$  以上のものについては細線を編んだふるいが用いられ、例えば、目開き  $20\mu\text{m}$  以下のものについては金属箔などをエッチングにより微細な孔をあけたものや、電成ふるいと呼ばれる、メッキによって矩形の孔を有するスクリーンを作製したものが用いられ、これらは細線を編んだふるいと比較して目開きが非常によくそろっており分級の精度を向上させることができる。特に電成ふるいはエッチングにより孔をあけたものと比較して、厚みより小さな孔加工が可能であり、サイドエッジがなく断面形状がきれいな優れたふるいであるため、本発明においても電成ふるいにより分級を行うことが特に好ましい。以下、電成ふるいについて詳しく説明する。

【0077】電成ふるいとは、メッキによって矩形の孔を有するスクリーンを作製したものである。電成ふるいの製造方法としては、高精度にクロスライン状に腐食させたガラス原板上に、真空蒸着、スパッタリング等の物理メッキ、あるいは電解メッキ、無電解メッキ等の化学メッキにより導電性被膜を形成した後、腐食部分の溝以外のメッキ層を除去し、これに電解メッキ等の方法でメッシュを形成し、ガラス原板から剝離する方法が挙げられる。このようにして作製されたメッシュはガラス原板から剝離後、必要に応じてさらに電解メッキを施してもかまわない。また、他の製造方法として、ガラス平板上に真空蒸着、スパッタリング等の物理メッキ、あるいは電解メッキ、無電解メッキ等の化学メッキにより導電性被膜を形成し、その被膜上にレジストを塗布した後、所定の形状のパターンを形成し、その後エッチングによりパターン以外の部分を除去し、ガラス原板から剝離後、電解メッキを施す方法も挙げられる。

【0078】電成ふるいの材質としては、金、白金、銀、銅、鉄、アルミニウム、ニッケル及びこれらをベースとする種々の合金が用いられるが、ふるいの耐久性、耐蝕性やメッキ作業の容易さからニッケルを主成分とするものが特に好ましく用いられる。電成ふるいは、開孔径、単位あたりの開孔数の調整が容易であるばかりでなく、開孔径分布が非常に良好であるため、ふるいとして用いた場合、非常に精度良く分級することが可能となる。電成ふるいは非常に薄いため簡単に傷ついたり、破れたりし、分級された粒子へ金属系不純物の混入のおそれがある。特に、分級された有機質無機質複合体粒子を液晶表示板用スプレー等の電子材料の用途に用いる場合、金属系不純物の混入は品質および信頼性の低下の原因となるため重大な問題である。そのため、電成ふるいの片面あるいは両面に格子状あるいはリング状等のサポ

(13)

特開2003-82045

24

ートを設けて強度を上げることが好ましい。

【0079】電成ふるいの分級装置への取り付けに関しては、特に超音波振動を印加する場合など、電成ふるいと分級装置とが擦れて電成ふるいが破損し分級された粒子へ金属系不純物が混入するおそれがあるため、エラストマーからなる部材を介して取り付けることが好ましい。また、超音波振動子は、金属系不純物の混入を避けるため、セラミックスからなるチップが好ましい。電成ふるいを用いた分級においては、複合体粒子の分散体（分散液）を、電成ふるいを備えた分級装置に通す湿式分級を行う。媒体として不活性ガスや空気などを用いる乾式法と比較して、湿式法による場合の方が超音波の照射効率、分散の安定性が高く、また電成ふるいへの粒子の付着が少ない。特に、液晶表示板用のスプレーなどに用いる粒子径の小さいものは凝集力強いいため、乾式法では分散が不十分になる場合がある。湿式法において、粒子を分散させる液状媒体としては、用いる電成ふるいの材質、開孔径、線数および粒子の性状あるいは粒子径分布などによって適切に選択することができる。また、分級に際しては、分級装置内に超音波照射チップを挿入した場合、水等の液状媒体に超音波照射を行うことで、分級の効率を向上させることができる。

【0080】電成ふるいにより分級を行う場合、溶媒として粘度が  $50\text{cP}$  以下のものを用いることが好ましく、より好ましくは  $20\text{cP}$  以下である。複合体粒子を分散させる溶媒は、用いる電成ふるいの材質、開孔径、線数、および複合体粒子の性状あるいは粒子径分布などによって適切に選択することができるが、分級速度を上げるためにはできるだけ低粘度のものが好ましい。電成ふるいにより分級を行う場合、特に、液晶表示板用スプレーなどに用いる  $10\mu\text{m}$  程度以下の粒子径の小さいものを分級する場合、電成ふるいを目詰まりさせる傾向が強くなる。分級装置内の分散体における複合体粒子の濃度を上記範囲とするためには、適宜溶媒を追加して調整すればよい。また、分級によって系内の複合体粒子濃度が変動すると、分級速度が変化したり分級精度が変化するため、適宜溶媒を追加することで複合体粒子濃度の変動を抑えることが好ましい。

【0081】電成ふるいにより分級を行う場合、分級装置内の分散体の少なくとも一部を流動させることが好ましい。これにより、沈降などによる濃度変化、電成ふるい上への粒子の堆積などを防止することができる。分散体の少なくとも一部を流動させる方法としては、分散体を攪拌羽根などによって攪拌する方法や、ポンプによって分散体の少なくとも一部を吸引し吐出することで循環させる方法などを挙げることができる。ポンプによって分散体を循環させる場合、分級装置へ戻る分散体の吐出が電成ふるい面に衝突するようにし、かつ吐出方向と電成ふるい面とのなす角度が好ましくは  $30\sim 90$  度、より好ましくは  $45\sim 90$  度となるようにすると、電成ふ

50



b.15/18

25

るいの表面に粒子が堆積するのをより効果的に防止することができる。循環に際しての流量については特に制限はないが、大きすぎる場合、電成ふるいを損傷し分級した複合体粒子へ金属系不純物が混入するおそれがあり、小さすぎる場合、分散体の流動効果が小さくなるため、0.1~10 L/min程度が適当である。

【0082】電成ふるいにより分級を行う場合、分級中の溶媒および/または分散体の温度が0~100℃であることが好ましく、より好ましくは5~70℃、さらに好ましくは5~50℃である。この温度範囲にあることで、粒子、溶媒および電成ふるいの機能を損なわずに分級を行うことができる。また、例えば、粒子表面に熱可塑性樹脂成分を有するようにした固着性スプレー粒子などのように温度変化によって性状が大きく変化するものの場合、一定温度の溶媒を追加供給したり、装置の検査部にジャケットを設けて温度コントロールをしたり、あるいは上記したように分散体を循環する場合には循環ラインに熱交換器を導入して温度コントロールをしたりして、温度変化を小さくすることが好ましい。分級中の温度変化の幅は30℃以内であることが好ましく、20℃以内であることがより好ましい。

【0083】電成ふるいにより分級を行う場合、分級中の分級装置内の液量を一定に保つことが好ましい。液量を一定に保つことで、温度、系内の粒子の濃度、超音波振動の大きさ等を一定に保つことができるため、分級速度や分級精度の変化を抑制することができる。なお、ここでは、液量を一定に保つとは、液量の変化が30%以内であることをいい、好ましくは20%以内である。本発明の有機質無機質複合体粒子は、上記分級によって、平均粒子径0.5~50 μmとなるように調製されることが好ましく、より好ましくは1.0~40 μm、さらに好ましくは1.5~30 μmである。特に、本発明の有機質無機質複合体粒子を、液晶表示板用スプレーとして用いる場合は、上記平均粒子径は、1.0~30 μmとなるように調製されることが好ましく、より好ましくは1.0~25 μm、さらに好ましくは1.0~20 μmである。

【0084】同様に、粒度分布については、変動係数が1~50%であることが好ましく、より好ましくは2~40%、さらに好ましくは2~30%である。特に、本発明の有機質無機質複合体粒子を、液晶表示板用スプレーとして用いる場合は、上記変動係数は、1~10%となるように調製されることが好ましく、より好ましくは2~8%、さらに好ましくは2~6%である。本発明の製造方法においては、上記湿式による分級の後、分級した有機質無機質複合体粒子を単離する。単離する方法としては、特に限定されないが、例えば、遠心分離、デカンテーション、溶媒を蒸発させる方法などが挙げられる。

【0085】本発明の製造方法においては、有機質無機

(14)

特開2003-82045

26

質複合体粒子の不完全架橋を解消する処理がなされていることが好ましい。詳しくは、上記合成により得られた有機質無機質複合体粒子（分級前）が、分級および単離を経て、最終的に有機質無機質複合体粒子として得られるまでの間に、個々の複合体粒子中の不完全な架橋部分を架橋し得るよう、再度架橋する処理がなされていることが好ましく、上記期間内であれば処理回数や処理の種類は特に制限されない。上記不完全架橋を解消する処理をすることによって、個々の有機質無機質複合体粒子における架橋度をより高めることができ、これによって、複合体粒子中に残留した有機溶媒による上述したような問題をさらに低減することができる。

【0086】上記不完全架橋を解消する処理としては、具体的には、複合体粒子内の架橋をさらに進める処理であればよく、特に限定はされないが、例えば、加熱することが好ましく、なかでも、上記単離または単離後の有機質無機質複合体粒子に対して加熱することがより好ましい。この際、加熱処理の温度は、特に限定はされないが、30℃以上であることが好ましく、より好ましくは40~200℃、さらに好ましくは50~180℃である。また、加熱処理の時間は、特に限定はされないが、10分~24時間であることが好ましく、より好ましくは10分~10時間、さらに好ましくは10分~4時間である。

【0087】本発明の製造方法により得られる有機質無機質複合体粒子は、その用途としては、特に限定されるわけではなく、例えば、プラスチックフィルム・シートの滑り性向上剤、ブロッキング防止剤、つや消し仕上げ剤、光拡散剤、表面硬度向上剤などの各種改良剤や、塗料や化粧品用の充填剤、吸着処理やイオン交換処理等の処理用充填剤およびプラスチック成形品等に光沢を付与する充填剤等の各種充填剤や、液晶表示板用スプレーおよびその材料や、測定・分析用標準粒子などの各種用途に有用であり、また、酸性染料、塩基性染料、蛍光染料および蛍光増白剤などの各種染料により着色すれば、塗料、インキおよびプラスチック着色用の顔料、液晶表示板用着色スプレーなどとして用いることもできる。

【0088】本発明の製造方法により得られる有機質無機質複合体粒子は樹脂異物が実質的に含まれていないため、上記各種用途のなかでも、特に、液晶表示板用スプレーとして用いることが好ましい。本発明の製造方法により得られる有機質無機質複合体粒子を、液晶表示板用スプレーとして用いる場合、この有機質無機質複合体粒子そのものをスプレーとして用いても、この有機質無機質複合体粒子に何らかの処理を施すことにより特定の物性を有するスプレーとして用いても、有用なスプレーとすることができ、特に限定はされない。例えば、この有機質無機質複合体粒子を粒子本体としてその表面に樹脂等を付着させたりグラフト化したりして被覆することにより接着層を形成させた液晶表示板用接着性

b.16/18

27

スぺーサーや、この有機質無機質複合体粒子の合成時の反応系に染料などを含ませておくことによって複合体粒子そのものを着色した液晶表示板用着色スぺーサー、または、これら接着性と着色の機能を組み合わせた液晶表示板用接着性の着色スぺーサー、などが好ましく挙げられる。

【0089】

【実施例】以下に、実施例により、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。なお、以下では、便宜上、「重量部」を単に「部」と記すことがある。

一実施例1—

25%アンモニア水6部と水600部とを混合した溶液(A液)を、25±2℃に保持して攪拌しながら、この溶液(A液)中に、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン80部とメタノール170部とを混合した溶液(B液)を、添加して、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランの加水分解・縮合を行った。攪拌を継続しながら、1時間後に硬化剤としての2-ジ-n-ブチルアミノ-4,6-ジメチルカプト-5-トリアジン5部を添加し、さらに1時間攪拌を行った。その後、50℃に昇温し、硬化反応を進めた。

【0090】昇温後1時間保持した後、室温まで冷却し、硬化粒子の懸濁体を得た。この懸濁体をろ過して洗浄し、窒素雰囲気下250℃で2時間加熱して、有機質無機質複合体粒子(a)を得た。得られた有機質無機質複合体粒子(a)の粒度分布を粒度分布測定機(コールター社製、コールターマルチサイザー)で測定したところ、平均粒子径5.25μm、変動係数3.3%であった。次に、n-ヘキサン/エタノール=2/1(体積比)の混合溶媒を調製し、上記有機質無機質複合体粒子(a)400gをこの混合液1リットルに分散させ、分散液を調製した。

【0091】そして、ガラス製フィルターホルダーに、開口径6.5μm、線数1500本/インチの電成ふるい(ニッケル系)を取り付け、ジルコニア系セラミクスからなる超音波振動子を有する超音波分散機を用いて、周波数20kHz、振幅10mmで振動させながら、上記分散液をろ過した。その際、ふるいの穴が詰まらないように、また、分級時の粒子濃度が高くないように、新しいn-ヘキサン/エタノールの混合溶媒を加えながら分級した。なお、電成ふるいと超音波振動子の間隔は10mmに設定した。分級後の分散液から、複合体粒子をろ過により分離し、真空乾燥機で70℃、2時間、減圧乾燥した後、解砕することにより、実施例1の有機質無機質複合体粒子(以下、有機質無機質複合体粒子(1))と称することがある。)を得た。

【0092】得られた有機質無機質複合体粒子(1)の粒度分布を粒度分布測定機(コールター社製、コールタ

(15)

特開2003-82045

28

ーマルチサイザー)で測定したところ、平均粒子径5.20μm、変動係数2.8%であった。さらに、得られた有機質無機質複合体粒子(1)中のn-ヘキサンおよびエタノールの合計含有量は7ppmであった。なお、分級に用いた電成ふるい上を、光学顕微鏡で観察すると、7μm以上の粗大な球状粒子や、粒子の凝集体、あるいは10~15μmの不定形状粒子が観察された。また、得られた有機質無機質複合体粒子(1)を、40℃で3ヶ月保存後、再び、上述と同様に、上記n-ヘキサン/エタノール(体積比2/1)の混合溶媒を用いて、超音波分散させながら電成ふるいにより分級した。分級後の電成ふるい上には、初めの分級後に見られたような粗大な球状粒子や、粒子の凝集体や、不定形状粒子は観察されなかった。以上のことから、一旦得られた有機質無機質複合体粒子(1)は、新たに、凝集や融着などにより、凝集体粒子や粗大粒子などを生成しないことが分かった。

【0093】次に、得られた有機質無機質複合体粒子

(1)を、液晶表示板用のスぺーサーとして用い、従来公知の方法により15インチのTFT透過型液晶表示板を作成したところ、面内のギャップ均一性に優れ、色ムラも無く、コントラストが高い、表示品位に優れた液晶表示板が得られた。また、50℃、1000時間の信頼性試験を行ったが、焼付き等は生じなかった。

一比較例1—

実施例1における有機質無機質複合体粒子(a)(平均粒子径5.25μm、変動係数3.3%)を比較例1の有機質無機質複合体粒子(以下、比較有機質無機質複合体粒子(1))と称することがある。)とした。

【0094】この比較有機質無機質複合体粒子(1)を、液晶表示板用のスぺーサーとして用い、従来公知の方法により15インチのTFT透過型液晶表示板を作成したところ、面内のギャップ均一性が悪く、色ムラが発生し、コントラストも低下した、表示品位の悪い液晶表示板となった。

一比較例2—

n-ヘキサン/エタノールの混合溶媒の代わりにエタノール単独溶媒を用いた以外は、実施例1と同様の操作により、比較例2の有機質無機質複合体粒子(以下、比較有機質無機質複合体粒子(2))と称することがある。)を得た。

【0095】得られた比較有機質無機質複合体粒子

(2)の粒度分布を粒度分布測定機(コールター社製、コールターマルチサイザー)で測定したところ、平均粒子径5.23μm、変動係数3.0%であった。さらに、得られた比較有機質無機質複合体粒子(2)中のエタノールの含有量は220ppmであった。なお、分級に用いた電成ふるい上を、光学顕微鏡で観察すると、7μm以上の粗大な球状粒子や、粒子の凝集体、あるいは10~15μmの不定形状粒子が観察された。次に、得



b.17/18

(16)

特開2003-82045

30

29

られたばかりの比較有機質無機質複合体粒子(4)を、再び、上述と同様に、上記エタノールの単独溶媒を用いて、超音波分散させながら電成ふるいにより分級した。分級後の電成ふるい上には、初めの分級で見られたような粗大な球状粒子や、粒子の凝集体や、不定形状粒子は観察されなかった。

【0096】さらに、得られた比較有機質無機質複合体粒子(2)を、40℃で3ヶ月保存後、再び、上述と同様に、上記エタノールの単独溶媒を用いて、超音波分散させながら電成ふるいにより分級した。分級後の電成ふるい上には、初めの分級後と同様に、粗大な球状粒子や、粒子の凝集体や、不定形状粒子が再び観察された。以上のことから、一旦得られた比較有機質無機質複合体粒子(2)は、新たに、凝集や融着などにより、凝集体粒子や粗大粒子などを生成し、樹脂異物を含有することとなるのが分かった。このようにして40℃で3ヶ月保存した比較有機質無機質複合体粒子(2)を、液晶表示板用のスペーサーとして使い、従来公知の方法により15インチのTFT透過型液晶表示板を作成したところ、有機質無機質複合体粒子(1)を用いた場合に比べ、面内のギャップ均一性に劣り、ざらつき感が見られた。また、50℃、1000時間の信頼性試験を行ったが、焼付きが生じた。

#### 【0097】—実施例2—

25%アンモニア水3部、メタノール12部および水200部を混合した溶液(A'液)を、25±2℃に保持して攪拌しながら、この溶液(A'液)中に、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン22部、テトラエトキシシランの2~5量体(多摩化学(株)製、商品名:シリケート40)、メタノール100部および重合開始剤としての2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルパレロニトリル)0.10部を混合した溶液(B'液)を添加して、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランの加水分解・縮合を行った。B'液を添加してから20分後、窒素雰囲気下で70±5℃に加熱し、ラジカル重合を行った。

【0098】2時間加熱を続けたあと、室温まで冷却し、硬化粒子の懸濁体を得た。この懸濁体をろ過して洗浄し、窒素雰囲気下220℃で1時間加熱して、有機質無機質複合体粒子(b)を得た。得られた有機質無機質複合体粒子(b)の粒度分布を粒度分布測定機(コールター社製、コールターマルチサイザー)で測定したところ、平均粒子径2.24μm、変動係数3.8%であった。次に、n-ヘキサン/エタノール=1/1(体積比)の混合溶媒を調製し、上記有機質無機質複合体粒子(b)400gをこの混合液1リットルに分散させ、分散液を調製した。

【0099】そして、ガラス製フィルターホルダーに、開口径4.0μm、線数1000本/インチの電成ふるい(ニッケル系)を取り付け、ジルコニア系セラミクス

からなる超音波振動子を有する超音波分散機を用いて、周波数50kHz、振幅20mmで振動させながら、上記分散液をろ過した。その際、ふるいの穴が詰まらないように、また、分級時の粒子濃度が高くないように、新しいn-ヘキサン/エタノールの混合溶媒を加えながら分級した。なお、電成ふるいと超音波振動子の間隔は5mmに設定した。分級後の分散液から、複合体粒子をろ過により単離し、真空乾燥機で70℃、2時間、減圧乾燥した後、解砕することにより、実施例2の有機質無機質複合体粒子(以下、有機質無機質複合体粒子(2)と称することがある。)を得た。

【0100】得られた有機質無機質複合体粒子(2)の粒度分布を粒度分布測定機(コールター社製、コールターマルチサイザー)で測定したところ、平均粒子径2.20μm、変動係数3.4%であった。さらに、得られた有機質無機質複合体粒子(1)中のn-ヘキサンおよびエタノールの合計含有量は9ppmであった。なお、分級に用いた電成ふるい上を、光学顕微鏡で観察すると、5μm以上の粗大な球状粒子や、粒子の凝集体、あるいは7~10μmの不定形状粒子が観察された。また、得られた有機質無機質複合体粒子(2)を、40℃で3ヶ月保存後、再び、上述と同様に、上記n-ヘキサン/エタノール(体積比1/1)の混合溶媒を用いて、超音波分散させながら電成ふるいにより分級した。分級後の電成ふるい上には、初めの分級後に見られたような粗大な球状粒子や、粒子の凝集体や、不定形状粒子は観察されなかった。以上のことから、一旦得られた有機質無機質複合体粒子(2)は、新たに、凝集や融着などにより、凝集体粒子や粗大粒子などを生成しないことが分かった。

【0101】次に、得られた有機質無機質複合体粒子(2)を、液晶表示板用のスペーサーとして使い、従来公知の方法により10インチの低温ポリシリコンTFT透過型液晶表示板を作成したところ、面内のギャップ均一性に優れ、色ムラも無く、コントラストが高い、表示品位に優れた液晶表示板が得られた。また、50℃、1000時間の信頼性試験を行ったが、焼付き等は生じなかった。

#### —比較例3—

実施例2における有機質無機質複合体粒子(b)(平均粒子径2.24μm、変動係数3.8%)を比較例3の有機質無機質複合体粒子(以下、比較有機質無機質複合体粒子(3)と称することがある。)とした。

【0102】この比較有機質無機質複合体粒子(3)を、液晶表示板用のスペーサーとして使い、従来公知の方法により10インチの低温ポリシリコンTFT透過型液晶表示板液晶表示板を作成したところ、面内のギャップ均一性が悪く、色ムラが発生し、コントラストも低下した、表示品位の悪い液晶表示板となった。

#### —比較例4—

6.18/18

31

n-ヘキサン/エタノールの混合溶媒の代わりにエタノール単独溶媒を用いた以外は、実施例2と同様の操作により、比較例4の有機質無機質複合体粒子（以下、比較有機質無機質複合体粒子（4）と称することがある。）を得た。

【0103】得られた比較有機質無機質複合体粒子（4）の粒度分布を粒度分布測定機（コールター社製、コールターマルチサイザー）で測定したところ、平均粒子径2.23  $\mu\text{m}$ 、変動係数3.7%であった。さらに、得られた比較有機質無機質複合体粒子（4）中のメタノールの含有量は180 ppmであった。なお、分級に用いた電成ふるい上を、光学顕微鏡で観察すると、5  $\mu\text{m}$ 以上の粗大な球状粒子や、粒子の凝集体、あるいは7~10  $\mu\text{m}$ の不定形状粒子が観察された。次に、得られたばかりの比較有機質無機質複合体粒子（4）を、再び、上述と同様に、上記メタノールの単独溶媒を用いて、超音波分散させながら電成ふるいにより分級した。分級後の電成ふるい上には、初めの分級で見られたような粗大な球状粒子や、粒子の凝集体や、不定形状粒子は観察されなかった。

【0104】さらに、得られた比較有機質無機質複合体粒子（4）を、40℃で3ヶ月保存後、再び、上述と同\*

(17)

特開2003-82045

32

\* 様に、上記メタノールの単独溶媒を用いて、超音波分散させながら電成ふるいにより分級した。分級後の電成ふるい上には、初めの分級後と同様に、粗大な球状粒子や、粒子の凝集体や、不定形状粒子が再び観察された。以上のことから、一旦得られた比較有機質無機質複合体粒子（4）は、新たに、凝集や融着などにより、凝集体粒子や粗大粒子などを生成し得ることが分かった。このようにして40℃で3ヶ月保存した比較有機質無機質複合体粒子（4）を、液晶表示板用のスペーサーとして用い、従来公知の方法により10インチの低温ポリシリコンTFT透過型液晶表示板透過型液晶表示板を作成したところ、有機質無機質複合体粒子（4）を用いた場合に比べ、面内のギャップ均一性に劣り、ざらつき感が見られた。また、50℃、1000時間の信頼性試験を行ったが、焼付きが生じた。

【0105】

【発明の効果】本発明によれば、粒度分布がシャープであるとともに、変動係数には影響しない程度であっても粗大粒子や粒子凝集体などの樹脂異物を実質的に含まない、有機質無機質複合体粒子その製造方法およびその用途を提供することができる。

20